

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242649

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

(21)Application number : 09-241789

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1997

(72)Inventor : NIWA TAKEO

(30)Priority

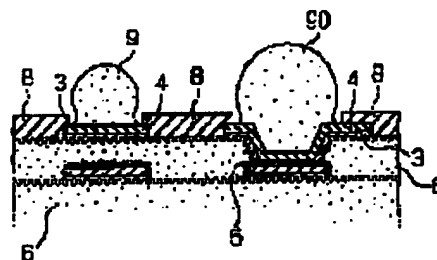
Priority number : 08357961 Priority date : 27.12.1996 Priority country : JP

(54) MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a solder body from cutting or the solder body from peeling off conductor pad, by forming a via hole in an interlayer insulating layer, and also, forming this conductor pad on the interlayer insulating layer, and constituting those via hole and conductor pad out of an electroless plated film or an electrolytic plated film.

SOLUTION: Photomask films where via holes are drawn are placed on both sides of a substrate where adhesive layers 6 using an interlayer resin insulating material are made, and they are exposed to light. The exposed substrate is developed to form an opening to serve as a via hole in the adhesive layer 6. For the substrate where an opening for formation of a via hole is made, the surface of the adhesive layer 6 is roughened, and to the roughened substrate, a catalyst nucleus is given to the surfaces of the adhesive layer 6 and the opening for the via hole, and then an electroless plated copper film 3 is made all over the roughened surface. Furthermore, a photosensitive dry film is stuck to the electroless plated copper film, and then an electrolytic plated copper film 4 is made under the specified condition, and these are repeated to make the conductor pad coexist.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3220419

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242649

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 5 K 3/46

識別記号

F I
H 0 5 K 3/46

N
E
Q

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-241789

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-357961

(32) 優先日 平8(1996)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 丹羽 健夫

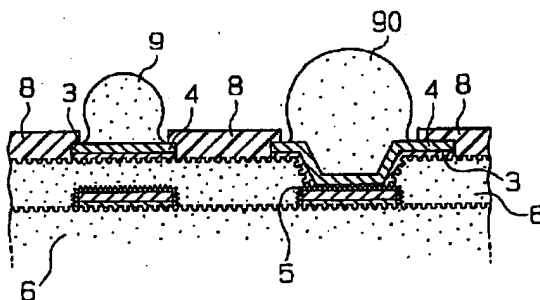
岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
ン株式会社内

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 ヒートサイクルに起因する半田バンプの切れ、クラック、剥離を防止し、半田パッドが高密度化しても配線の引出しを可能にする。

【解決手段】 半田パッドとして平板状導体パッドとバ
イアホールを共存させ、それら半田パッドを無電解め
つき膜と電解めつき膜により構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 層間絶縁層にバイアホールが形成されるとともに、該層間絶縁層上に導体パッドが形成され、それら導体パッドおよびバイアホールには半田体が設けられてなる多層プリント配線板であって、前記バイアホールおよび導体パッドは、無電解めっき膜および電解めっき膜からなることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 前記無電解めっき膜の厚さは0.1～5μmであり、電解めっき膜の厚さは5～30μmである請求項1に記載の多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板に関し、特に半田バンプの切れ、クラック、剥離を抑制し、半田バンプの高密度化を実現できる多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる絶縁材を塗布し、これを乾燥したのち露光現像することにより、バイアホール用開口を有する層間絶縁材層を形成する。次いで、この層間絶縁材層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面にめっきレジストを設け、その後、レジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホールを含む導体回路パターンを形成する。そして、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したビルドアップ配線基板が得られるのである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような多層プリント配線板では、外層にICチップを搭載するための半田バンプと呼ばれる球状あるいは突起状の半田体を形成する必要がある。このような半田体を介して多層プリント配線板にICチップ等を実装すると、ヒートサイクル時にICチップと樹脂絶縁層との熱膨張率の差により、半田体に応力がかかり、半田体が切れてしまったり、半田体が半田パッドから剥がれたりするという問題が発生した。また、通常半田バンプは、ICチップの電極に対応して形成するため、多数密集させることが必要で、電極の高密度化が進み、半田パッド群も高密度化している。ところが、半田パッド群が高密度化すると、内部の半田バンプからの配線の引出しが困難になり、高密度化に一定の限界が見られた。本願発明は、ICチップ等を搭載した場合でも、半田体が切れたり、半田体が導体パッドから剥離することがなく、半田パッド群の高密度化が可能な多層プリント配線板である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨構成は以下のとおりである。

①層間絶縁層にバイアホールが形成されるとともに、該層間絶縁層上に導体パッドが形成され、それら導体パッドおよびバイアホールには半田体が設けられてなる多層プリント配線板であって、前記バイアホールおよび導体パッドは、無電解めっき膜および電解めっき膜からなることを特徴とする多層プリント配線板。

②①における無電解めっき膜の厚さは0.1～5μmであり、電解めっき膜の厚さは5～30μmである。

【0005】本願発明の構成では、基板上に形成された内層導体回路上に層間樹脂絶縁層が形成され、その層間樹脂絶縁層にバイアホールが形成されるとともに、該層間樹脂絶縁層上に平板状導体パッドが形成され、それら半田パッドとして機能する平板状の導体パッドとバイアホールが無電解めっき膜と電解めっき膜で構成されており、それら導体パッドとバイアホール上に半田体が形成されるため、柔らかい半田体と接合する側には柔らかい電解めっき膜が、また樹脂絶縁層と接触する側には硬い無電解めっき膜がそれぞれ対応する（図19、図20参照）。そのためICチップを実装した場合でも、半田体と電解めっき膜によりICチップと樹脂絶縁層との膨張率差を緩和でき、その結果、半田体に応力集中せず、半田体が切れたり剥離したりすることがない。また、樹脂絶縁層と接触する側は電解めっき膜に比べて硬い無電解めっき膜であるため、樹脂絶縁層と強固に密着する。この密着は、特に樹脂絶縁層に後述するような粗化面が形成されている場合には、顕著である。粗化面に硬いめっき膜がくい込むことにより、ひきはがしの力が加わった場合でも破壊が金属側で生じにくいからである。また、バイアホール内に半田体を充填する場合は、半田体が剥離しにくく、高温、多湿条件でも半田体を構成するPbの拡散も起きにくい。

【0006】さらに、平板状の導体パッドとバイアホールが共存（図19、20）するため、平板状の導体パッドは、層間樹脂絶縁層表面に形成した配線パターン接続して、基板外周縁へ引出され、バイアホールは、層間樹脂絶縁層下の内層導体回路と接続して基板外周縁へ配線を引出すことができ（図22（a））、半田パッド群を高密度化しても半田パッド群からの配線の引出しを容易に実現することが可能である。

【0007】半田パッド（平板状の導体パッドおよびバイアホールを含む）の配列形態としては、図22の

（a）に示すように、2次元的に整列させたいわゆるフルグリッドと呼ばれる配列方法や図22（b）に示すように中心部に半田パッドを形成しない額縁のような形態を例示できる。望ましい形態は後者の方である。以下に理由を説明する。例えば、1辺18個の半田パッドからなる正方形のフルグリッドマトリックスに配置した場

合、半田パッド数は $18 \times 18 = 324$ 個である。これに対して1辺が20個の正方形の半田パッド群から中心部に位置する1辺8個の正方形の半田パッド群を取り除いて額縁状に形成した場合、 $20 \times 20 - 8 \times 8 = 336$ 個となり、中心部8列に比べてわずか2列の外周の増分で半田パッド数を確保しつつ、内層導体回路に接続する内部のはんだパッド数を減らして配線層数を低減できるからである。なお、図22(a)(b)の形態にとらわれず、半田パッドとしてバイアホールと平板状導体パッドを共存して使用することができる。

【0008】本願発明では、配線板の最外層には、ソルダーレジスト層が形成されていることが望ましい。ソルダーレジスト層の厚さは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ がよい。薄すぎるとソルダーダムとして機能せず、厚すぎると開口しにくくなる上、半田体と接触し半田体に生じるクラックの原因となるからである。

【0009】導体パッドあるいはバイアホールは、ソルダーレジスト層により、その一部分が露出した形態(図19)、あるいは全部が露出されてなる形態(図18)いずれも採用できる。前者の場合は、導体パッドもしくはバイアホールの境界部分で生じる樹脂絶縁層のクラックを防止でき、後者の場合は開口位置ずれの許容範囲を大きくすることができる。ソルダーレジストとしては、フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型のようなノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとインミダゾール硬化剤を主成分とする樹脂組成物を使用できる。

【0010】前記半田パッドもしくはバイアホールの表面には、ニッケル-金などの半田体との密着性を改善する金属層を設けておくとよい。ニッケルは銅と接合し、金は半田体と接合するからである。前記無電解めっき膜の厚さは、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が望ましく、特に $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。厚すぎると層間樹脂絶縁層との追従性が低下し、逆に薄すぎるとピール強度の低下を招き、また電解めっきを施す場合、抵抗値が大きくなり、めっき膜の厚さにバラツキが発生してしまうからである。

【0011】また、前記電解めっき膜の厚さは、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が望ましく、特に $10 \sim 20 \mu\text{m}$ がよい。厚すぎるとピール強度の低下を招き、薄すぎると層間樹脂絶縁層との追従性が低下するからである。

【0012】本願発明においては、バイアホールと接続する下層導体回路の表面は、粗化処理されていることが望ましい。層間絶縁層との密着に優れ、またバイアホールと強固に密着するからである。前記粗化層は、エッチング処理、研磨処理、酸化処理、酸化還元処理により形成された銅の粗化面又もしくはめっき被膜により形成された粗化面であることが望ましい。特に粗化層は、銅-ニッケル-リンからなる合金層であることが望ましい。

【0013】前記合金層の組成は、銅、ニッケル、リンの割合で、それぞれ $90 \sim 96\text{wt}\%$ 、 $1 \sim 5\text{wt}\%$ 、 $0.5 \sim 2$

$\text{wt}\%$ であることが望ましい。これらの組成割合のときに、針状の構造を有するからである。

【0014】なお、針状結晶を形成できるCu-Ni-Pの組成を三成分系の三角図(図21)に示す。(Cu, Ni, P) = (100, 0, 0)、(90, 10, 0)、(90, 0, 10)で囲まれる範囲がよい。

【0015】前記酸化処理は、亜塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウムからなる酸化剤の溶液が望ましい。また、酸化還元処理は、上記酸化処理の後、水酸化ナトリウムと水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸漬して行う。

【0016】前記粗化層は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が望ましく、特に $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。厚すぎると粗化層自体が損傷、剥離しやすく、薄すぎると密着性が低下するからである。

【0017】本発明では、上記絶縁層もしくは層間絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成できる。

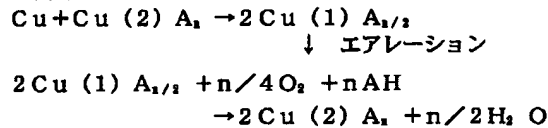
【0018】上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子と平均粒径が $0.8 \mu\text{m}$ を越えて $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粒子との混合物、から選ばれたいずれか少なくとも1種を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

【0019】次に、本発明にかかるプリント配線板を製造する方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。このコア基板への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいは、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきするか、もしくは全面無電解めっき、めっきレジスト形成、電解めっき後、めっきレジスト除去、エッチング処理し、電解めっき膜と無電解めっき膜からなる導体回路を形成する方法がある。

【0020】さらに、上記配線基板の下層導体回路表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層を形成する。粗化

層は、無電解めっきにより形成される。めっき液組成としては、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度は、それぞれ $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{mol/l}$ であることが望ましい。この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になるため、アンカー効果に優れるからである。無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加え*



Aは錯化剤（キレート剤として作用）、nは配位数である。

【0022】前記第二銅錯体は、アゾール類の第二銅錯体がよい。このアゾール類の第二銅錯体は、金属銅などを酸化するための酸化剤として作用する。アゾール類としては、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールがよい。中でもイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールなどがよい。前記アゾール類の第二銅錯体の添加量は、1～15重量%がよい。溶解性および安定性に優れるからである。また、有機酸は、アゾール類の第二銅錯体は、酸化銅を溶解させるために配合させるものである。

【0023】具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、スルファミン酸から選ばれる少なくとも1種がよい。有機酸の含有量は、0.1～30重量%がよい。酸化された銅の溶解性を維持し、かつ溶解安定性を確保するためである。発生した第一銅錯体は、酸の作用で溶解し、酸素と結合して第二銅錯体となって、再び銅の酸化に寄与する。

【0024】さらに、このエッチング液には、銅の溶解やアゾール類の酸化作用を補助するために、ハロゲンイオン、例えば、フッソイオン、塩素イオン、臭素イオンなどを加えてもよい。ハロゲンイオンとしては、塩酸、塩化ナトリウムなどを添加して供給できる。ハロゲンイオン量は、0.01～20重量%がよい。形成された粗化面と層間樹脂絶縁層との密着性に優れるからである。アゾール類の第二銅錯体および有機酸（必要に応じてハロゲンイオン）を、水に溶解してエッチング液を調整する。

【0025】本願発明では、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電気的に接続することができる。また、スルーホールおよびコア基板の導体回路間には樹脂が充填され

*でもよい。

【0021】粗化層の形成方法としては、この他に前述した酸化還元処理、銅表面を粒界に沿ってエッチングして粗化面を形成する方法などがある。エッチング液としては、第二銅錯体および有機酸の水溶液からなるエッチング液が望ましい。この液は、スプレーやバブリングなどの酸素共存条件で次のように作用して下層導体回路である銅導体を溶解させる。

て、平滑性を確保してもよい（図1～図4）。

【0026】（2）次に、前記（1）で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁層を形成する。特に本発明では、層間樹脂絶縁材として前述した無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい（図5）。

【0027】（3）形成した無電解めっき用接着剤層を乾燥した後、必要に応じてパイアホール形成用開口を設ける。感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、前記接着剤層にパイアホール形成用の開口部を設ける（図6）。

【0028】（4）次に、硬化した前記接着剤層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によって溶解除去し、接着剤層表面を粗化処理する（図7）。ここで、上記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。粗化処理した場合に、パイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

【0029】（5）次に、接着剤層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0030】（6）次に、無電解めっき用接着剤表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する（図8）。無電解めっき膜の厚みは0.1～5μmが望ましく、特に1～5μmが好ましい。つぎに、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する（図9）。めっきレジスト組成物としては、特にクレゾールノボラックやフェノールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとイミダゾール硬化剤からなる組成物を用いることが望ましいが、他に市販品を使用することもできる。

【0031】（7）次に、めっきレジスト非形成部に電

解めつきを施し、導体回路、ならびにバイアホールを形成する(図10)。ここで、上記無電解めつきとしては、銅めつきを用いることが望ましい。

【0032】(8)さらに、めつきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのエッチング液で無電解めつき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする(図11)。

【0033】(9)次に導体回路の表面に粗化層を形成する(図12)。粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理、めつき処理がある。酸化還元処理は、 NaOH (10g/l)、 NaClO_2 (40g/l)、 Na_3PO_4 (6g/l)を酸化浴(黒化浴)、 NaOH (10g/l)、 NaBH_4 (5g/l)を還元浴とする。また、銅-ニッケル-リン合金層による粗化層を形成する場合は無電解めつきにより析出させる。

【0034】この合金の無電解めつき液としては、硫酸銅1~40g/l、硫酸ニッケル0.1~6.0g/l、クエン酸10~20g/l、次亜リン酸塩10~100g/l、ホウ酸10~40g/l、界面活性剤0.01~10g/lからなる液組成のめつき浴を用いることが望ましい。

【0035】(10)次に、この基板上に層間樹脂絶縁層として、無電解めつき用接着剤層を形成する(図13)。

(11)さらに、(3)~(8)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路を設け、半田パッドとして機能する平板状導体パッドとバイアホールを形成する(図14~17)。

【0036】(12)次に、ソルダーレジスト組成物の塗膜を乾燥し、この塗膜に、開口部を描画したフォトマスクフィルムを載置して露光、現像処理することにより、導体回路のうち半田パッド部分を露出させた開口部を形成する。ここで、前記開口部の開口径は、半田パッドの径よりも大きくすることができ、半田パッドを完全に露出させてもよい。

【0037】(11)次に、前記開口部から露出した前記半田パッド部上に「ニッケル-金」の金属層を形成する(図示しない)。ニッケル層は1~7μmが望ましく、金層は0.01~0.06μmがよい。ニッケル層は厚すぎると抵抗値の増大を招き、薄すぎると剥離しやすい。また金層は厚すぎるとコスト増になり、薄すぎると半田体との密着効果が低下する。

【0038】(12)次に、前記開口部から露出した前記半田パッド部上にはんだ体を供給する。(図18)。はんだ体の供給方法としては、はんだ転写法や印刷法を用いることができる。ここで、はんだ転写法は、プリpregにはんだ箔を貼合し、このはんだ箔を開口部分に相当する箇所のみを残してエッチングすることによりはんだパターンを形成してはんだキャリアフィルムとし、こ

のはんだキャリアフィルムを、基板のソルダーレジスト開口部分にフラックスを塗布した後、はんだパターンがパッドに接触するように積層し、これを加熱して転写する方法である。一方、印刷法は、パッドに相当する箇所に通孔を設けたメタルマスクを基板に載置し、はんだペーストを印刷して加熱処理する方法である。

【0039】

【実施例】

(実施例1)

10 (1)厚さ0.6mmのガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂からなる基板1の両面に18μmの銅箔がラミネートされてなる銅張積層板を出発材料とした。この銅張積層板の銅箔を常法に従いパターン状にエッチング、穴明け、無電解めつきを施すことにより、基板の両面に内層導体回路2とスルーホールを形成した。さらに、下層導体回路間、スルーホール内にビスフェノールF型エポキシ樹脂を充填した。

【0040】(2)前記(1)で内層銅パターンを形成した基板を水洗いし、乾燥した後、その基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/l、pH=9からなる無電解めつき浴にてめつきを施し、銅導体回路の全表面にCu-Ni-P合金の厚さ2.5μmの粗化層5(凹凸層)を形成した。

【0041】(3)DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル)に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン(PES)30重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)4重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成製、商品名:アロニックスM325)10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)5重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)0.5重量部、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂粒子の平均粒径5.5μmのものを35重量部、平均粒径0.5μmのものを5重量部を混合した後、NMP(ノルマルメチルピロリドン)を添加しながら混合し、ホモデイスパー攪拌機で粘度12Pa・sに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性接着剤溶液(層間樹脂絶縁材)を得る。

【0042】(4)前記(3)で得た感光性接着剤溶液を、前記(2)の処理を終えた基板の両面に、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分間の乾燥を行い、厚さ60μmの接着剤層6を形成した。

50 (5)前記(4)で接着剤層6を形成した基板の両面

に、バイアホールが描画されたフォトマスクフィルムを載置し、紫外線を照射して露光した。

【0043】(6) 露光した基板をDMTG (トリエチレングリジメチルエーテル) 溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に 100 μ m ϕ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて 3000mJ/cm² で露光し、100℃で1時間、その後 150℃で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れ、開口 (バイアホール形成用開口) を有する厚さ50 μ mの接着剤層を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させる。

【0044】(7) 前記(5)(6)でバイアホール形成用開口を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し、その後、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬してから水洗した。

(8) 前記(7)で粗面化処理 (粗化深さ5 μ m) を行った基板に対し、パラジウム触媒 (アトテック製) を付与することにより、接着剤層およびバイアホール用開口*20

電解めっき液

硫酸銅	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤 (アトテックジャパン製 商品名カバラシドGL)	1ml/l

電解めっき条件

電流密度	1A/dm ²
時間	30分
温度	室温

【0048】(12) めっきレジスト7を5%KOHで剥離除去した後、硫酸と過酸化水素混合液でエッチングを行い、無電解めっき膜3を溶解除去して無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜4からなる厚さ18 μ mの内層導体回路2 (バイアホールを含む) を形成した。

【0049】(13) 導体回路を形成した基板を、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/lからなるpH=9の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路の表面に厚さ3 μ mの銅-ニッケル-リンからなる粗化層5を形成した。粗化層5をE

PMA (蛍光X線分析装置) で分析したところ、Cu98mol%、Ni1.5mol%、PO.5mol%の組成比を示した。

【0050】(14) (4) ~ (12) の工程を繰り返すことにより、さらに上層の平板状態導体パッド10およびバイアホール100を形成した。いずれも半田パッドとして機能する。半田パッドの総数は、18 \times 18=324個のフルグリッドであり、導体パッドが128個、バイアホールが196個である。導体パッドは、外周2列であり、残りはバイアホールである。

*の表面に触媒核を付与した。

【0045】(9) 以下の組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ3 μ mの無電解銅めっき膜3を形成した。

無電解めっき液

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30ml/l
NaOH	40 g/l
α 、 α' -ピピリジル	80mg/l
PEG	0.1g/l

無電解めっき条件

70℃の液温度で30分

【0046】(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜に張り付け、マスクを載置して、100mJ/cm² で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μ mのめっきレジスト7を設けた。

【0047】(11) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μ mの電解銅めっき膜4を形成した。

【0051】(15) 一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製) のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー (分子量4000) を 46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェル製、エピコート1001) 15.0g、イミダゾール硬化剤 (四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN) 1.6g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー (日本化薬製、商品名: R604) 3g、同じく多価アクリルモノマー (共栄社化学製、商品名: DPE6A) 1.5g、分散系消泡剤 (サンノブコ社製、商品名: S-65) 0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン (関東化学製) を2g、光増感剤としてのミヒラーケトン (関東化学製) を0.2g加えて、粘度を25℃で2.0Pa \cdot sに調整した溶剤レジスト組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計 (東京計器、DVL-B型) で60rpmの場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

【0052】(16) 基板に溶剤レジスト組成物を20 μ mの厚さで塗布した。

(17) 次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処

理を行った後、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG像処理した。さらに、 80°C で1時間、 100°C で1時間、 120°C で1時間、 150°C で3時間の条件で加熱処理し、パッド部分が開口した（開口径 $200\mu\text{m}$ ）ソルダーレジスト層8（厚み $20\mu\text{m}$ ）を形成した。

【0053】（18）次に、ソルダーレジスト層を形成した基板を、塩化ニッケル $30\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ からなる $\text{pH}=5$ の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ $5\mu\text{m}$ のニッケルめっき層を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム $2\text{g}/\text{l}$ 、塩化アンモニウム $75\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $50\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ からなる無電解金めっき液に 93°C の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層13上に厚さ $0.03\mu\text{m}$ の金めっき層を形成した。

【0054】（19）そして、ソルダーレジスト層の開口部に、はんだペーストを印刷して 200°C でリフローすることによりはんだバンプ（半田体）9、90を形成し、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0055】（実施例2）基本的に実施例1と同様であるが、導体回路の粗化をエッチングにより行った。エッチング液は、メック社製の「デュラボンド」なる商品名のものを使用した。

【0056】（実施例3）

A. 無電解めっき用接着剤組成物の調整

①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製：分子量 2500 ）の 25% アクリル化物を 35 重量部、感光性モノマー（東亜合成製：商品名アロニックスM315） 3.15 重量部、消泡剤（サンノブコ製 S-65） 0.5 重量部、NMPを 3.6 重量部を攪拌混合した。

②ポリエーテルスルホン（PES） 12 重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製 商品名 ポリマーボール）の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ を 7.2 重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを 3.09 重量部を混合した後、さらにNMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

【0057】③イミダゾール硬化剤（四国化成製：商品名2E4MZ-CN） 2 重量部、光開始剤（チバガイギー製 イルガキュア I-907） 2 重量部、光増感剤（日本化薬製：DET-X-S） 0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合した。これらを混合して無電解めっき用接着剤組成物を得た。

【0058】B. 下層の無電解めっき用接着剤の調整

①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製：分子量 2500 ）の 25% アクリル化物を 35 重量部、感光性モノマー（東亜合成製：商品名アロニックスM315） 4 重量部、消泡剤（サンノブコ製 S-65） 0.5 重量部、NMPを 3.6 重量部を攪拌混合した。

②ポリエーテルスルホン（PES） 12 重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製 商品名 ポリマーボール）

の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを 14.49 重量部、を混合した後、さらにNMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

【0059】③イミダゾール硬化剤（四国化成製：商品名2E4MZ-CN） 2 重量部、光開始剤（チバガイギー製 イルガキュア I-907） 2 重量部、光増感剤（日本化薬製：DET-X-S） 0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合した。これらを混合して下層の無電解めっき用接着剤を得た。

10 【0060】C. 樹脂充填剤の調整

①ビスフェノールF型エポキシモノマー（油化シェル製、分子量 310 、商品名：YL983U） 100 重量部と平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ で表面にシランカップリング剤がコーティングされた SiO_2 球状粒子（アドマテック製、CRS 1101-GE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み（ $15\mu\text{m}$ ）以下とする） 170 重量部、レベリング剤（サンノブコ製、商品名ベレノールS4） 1.5 重量部を 3 本ロールにて混練した。とにより、その混合物の粘度を $23\pm 1^\circ\text{C}$ で $45,000\sim 49,000\text{cps}$ に調整した。

20 ②イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN） 6.5 重量部。これらを混合して樹脂充填剤の調整した。

【0061】D. プリント配線板の製造方法

（1）厚さ 1mm のガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、めっきレジストを形成した後、無電解めっき処理してスルーホールを形成し、さらに、銅箔を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板の両面に内層銅パター

30

【0062】（2）内層銅パターンを形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 NaOH （ $10\text{g}/\text{l}$ ）、 NaClO_2 （ $40\text{g}/\text{l}$ ）、 Na_3PO_4 （ $6\text{g}/\text{l}$ ）を酸化浴（黒化浴）とし、また、 NaOH （ $10\text{g}/\text{l}$ ）、 NaBH_4 （ $6\text{g}/\text{l}$ ）を還元浴とし、導体回路、スルーホール全表面に粗化層を設けた。

（3）樹脂充填剤を、基板の両面にロールコートを用いて塗布することにより、導体回路間あるいはスルーホール内に充填し、次いで 100°C で1時間、 120°C で3時間、 150°C で1時間、 180°C で7時間の加熱処理を行って硬化した。即ち、この工程により、樹脂充填剤が内層銅パターンの間あるいはスルーホール内に充填される。

40

【0063】（4）前記（3）の処理を終えた基板の片面を、 $\#600$ のベルト研磨紙（三共理化学製）を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターンの表面やスルーホールのランド表面に樹脂充填剤が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、ス

50

ルーホール等に充填された樹脂充填剤および導体回路上面の粗化層を除去して基板両面を樹脂充填剤にて平滑化し、樹脂充填剤と導体回路側面が粗化層を介して密着し、またスルーホール内壁と樹脂充填剤が粗化層を介して密着した基板を得た。即ち、この工程により、樹脂充填剤の表面と内層銅パターンの表面が同一平面となる。ここで、硬化樹脂のTg点は155.6℃、線熱膨張係数は $44.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0064】(5)さらに、露出した導体回路およびスルーホールランドの上面に厚さ5μmのCu-Ni-P合金被覆層、厚さ2μmのCu-Ni-P針状合金粗化層および粗化層表面に0.3μmの厚さのSn金属被覆層を設けた。形成方法は次のようである。基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/l、pH=9からなる無電解めっき浴に基板を浸漬し、この基板を4秒に1回の割合で縦方向に揺動させるとともに、めっき析出後、3分後に空気をバブリングさせて、銅導体回路およびスルーホールの表面にCu-Ni-Pの非針状合金の被覆層を最初に析出させ、次にCu-Ni-Pの針状合金を析出させて粗化層を設けた。さらに、100℃で30分、120℃で30分、150℃で2時間加熱し、10重量%硫酸水溶液、および0.2mol/lのホウフッ酸水溶液で処理後、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層表面に0.3μmの厚さのSn金属被覆層を設けた。

【0065】(6)基板の両面に、Bの層間樹脂絶縁剤(粘度1.5Pa・s)をロールコートで塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥を行い、ついでAの無電解めっき用接着剤をロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥を行い、厚さ40μmの接着剤層を形成した。

(7)前記(6)で接着剤層を形成した基板の両面に、85μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mJ/cm²で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に85μmφのバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により3000mJ/cm²で露光し、100℃で1時間、その後150℃で5時間の加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(バイアホール形成用開口)を有する厚さ35μmの層間絶縁材層(接着剤層)を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0066】(8)以下、実施例1の(7)~(19)を実施して多層プリント配線板を得た。但し、無電解め

つき膜の厚さを0.6μmとした。なお、この実施例では、上層の平板状態導体パッド10およびバイアホール100を形成し、いずれも半田パッドとして機能する。半田パッドの総数は、 $18 \times 18 = 324$ 個のフルグリッドであり、導体パッドが128個、バイアホールが196個である。導体パッドは、外周2列であり、残りはバイアホールである。

【0067】(比較例)実施例1の(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)の処理後、ドライフィルムフォトリソをラミネートするとともに、露光、現像処理により、めっきレジストを形成した。ついで、実施例1の(9)を実施後、(12)の工程と同様にしてめっきレジストを剥離し、(13)の処理を行い導体回路の全表面を粗化し、さらに、同様に層間樹脂絶縁層、粗化、めっきレジストの形成、無電解銅めっきを施し、めっきレジストの剥離後、実施例1の、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)の処理により、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0068】実施例、比較例で製造されたプリント配線板につき、ICチップを実装し、-55℃で15分、常温10分、125℃で15分でヒートサイクル試験を1000回、および2000回実施した。実施例、比較例について半田体の切れや剥離の発生の有無を顕微鏡で確認した。結果を表1に示す。また、本願発明では、324個のフルグリッドマトリックスの半田パッド群を形成したが、外周2列は表層の配線パターンにより引き出され、内部の半田パッドは、バイアホールで内層導体回路と接続し、内層導体回路により配線の引出しがなされる。このため、配線の引出しに困難性はない。

【0069】

【表1】

	半田切れ		半田剥離	
	1000回	2000回	1000回	2000回
実施例1	無し	無し	無し	無し
実施例2	無し	無し	無し	無し
実施例3	無し	無し	無し	無し
比較例	無し	有り	無し	有り

【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明のプリント配線板によれば、ヒートサイクル時における半田バンプ(半田体)に発生する切れや剥離抑制して接続信頼性を向上させることが可能であり、また、半田パッドを高密度化しても配線の引出しに困難性がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】~

【図18】発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

15

- 【図19】 発明にかかる配線板の構造拡大図である。
 【図20】 発明にかかる配線板の構造拡大図である。
 【図21】 銅-ニッケル-リンの粗化層の組成を表す三角図

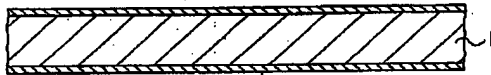
角図

- 【図22】 半田パッドの配列形態を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
 2 内層導体回路

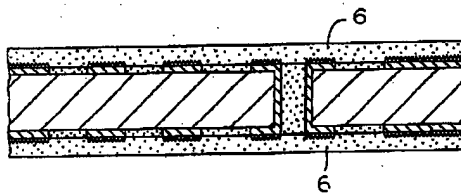
【図1】



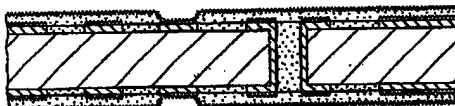
【図3】



【図5】



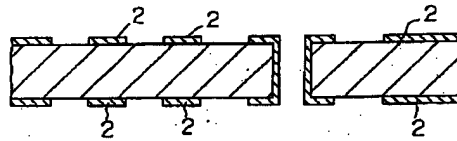
【図7】



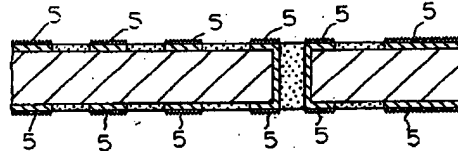
16

- 3 無電解銅めっき膜
 4 電解銅めっき膜
 5 粗化層
 6 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
 7 めっきレジスト
 8 ソルダーレジスト
 9、90 半田体
 10、100 半田パッド

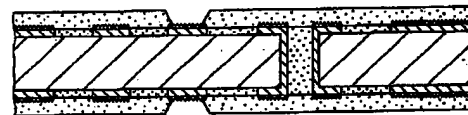
【図2】



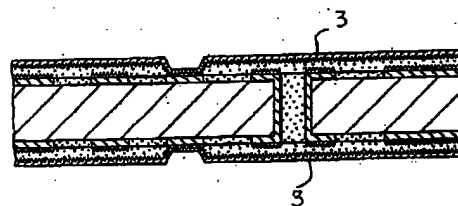
【図4】



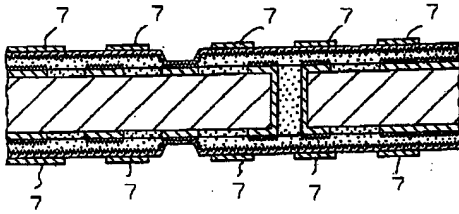
【図6】



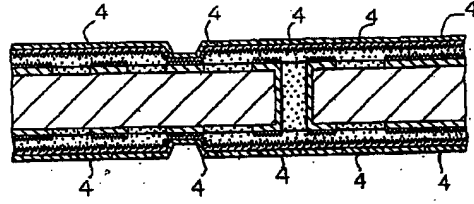
【図8】



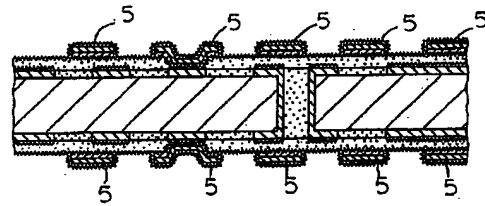
【図9】



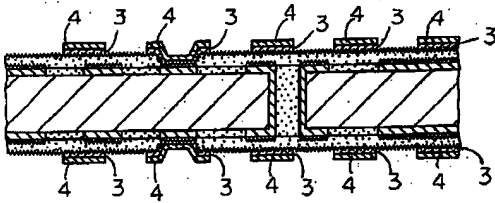
【図10】



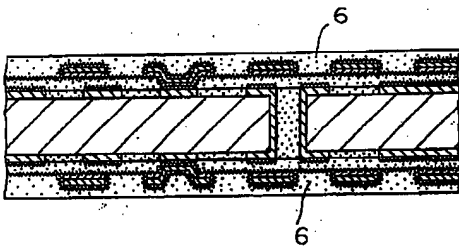
【図12】



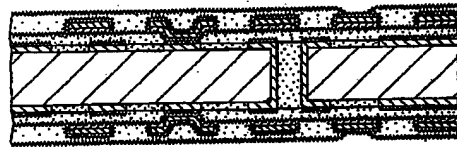
【図11】



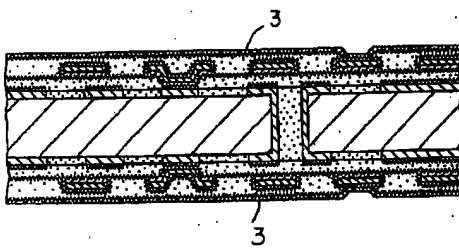
【図13】



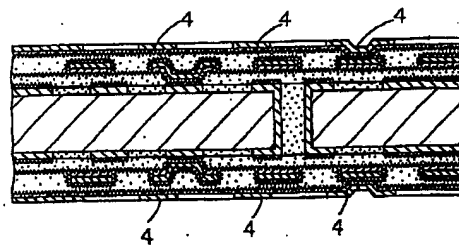
【図14】



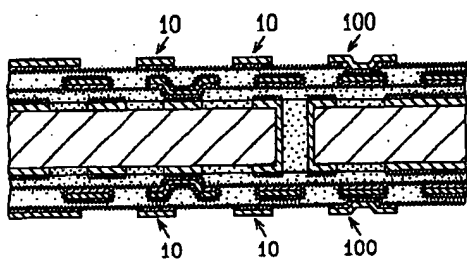
【図15】



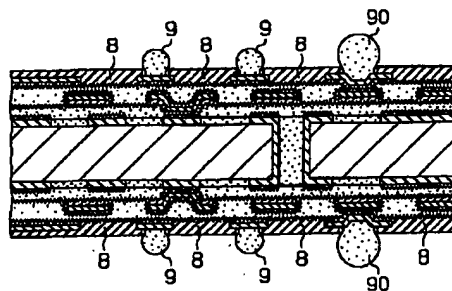
【図16】



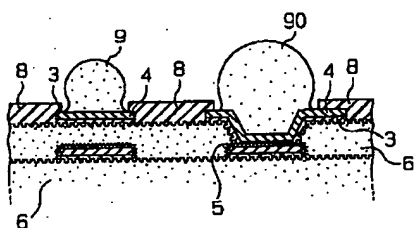
【図17】



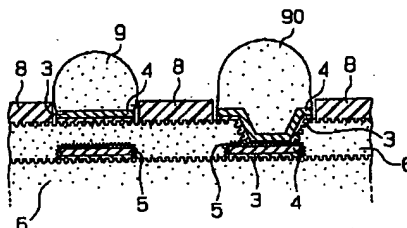
【図18】



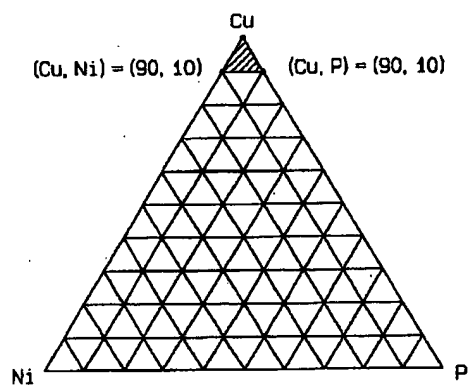
【図19】



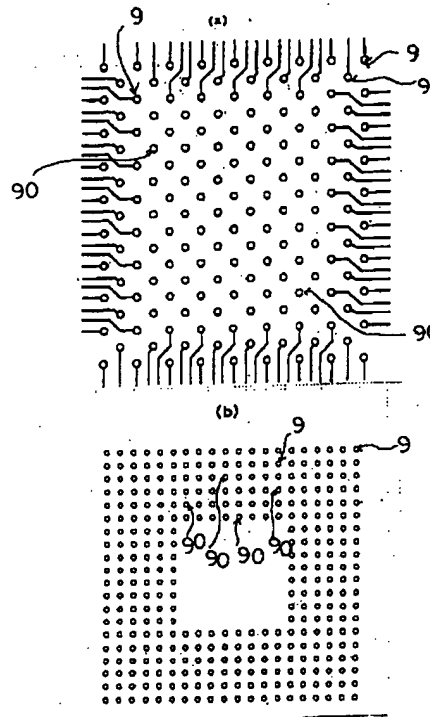
【図20】



【図21】



【図22】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.